

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3151343 A1

⑳ Aktenzeichen: P 31 51 343.3  
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 81  
㉒ Offenlegungstag: 7. 7. 83

㉓ Int. Cl. 3:  
C 09 C 1/36  
C 09 C 1/28  
C 09 C 3/06  
C 09 D 5/36

Behördeneigentum

DE 3151343 A1

㉔ Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:  
Bernhard, Horst, Dr., 4164 Schwarzenberg, AT

㉖ Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Titandioxid und gegebenenfalls zusätzlich anderen Metalloxiden überzogenen Glimmerplättchen, wobei die Pigmente eine zusätzliche dünne Manganoxidschicht tragen. Die Pigmente werden hergestellt, indem Glimmer in wässriger Suspension mit einer oder mehreren Titandioxidaquatschichten und gegebenenfalls damit vermischt oder separat weiteren Metalloxidschichten belegt und danach gewaschen, getrocknet und geätzt wird, wobei entweder direkt nach dem Beschichten mit der Titandioxidaquatschicht oder nach dem Ätzen auf das Basispigment eine zusätzliche Schicht von Manganhydroxid aufgefällt wird und das Pigment danach gewaschen, getrocknet und geätzt wird.

(31 51 343)

DE 3151343 A1

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Titandioxid und gegebenenfalls zusätzlich anderen Metalloxiden überzogenen Glimmerplättchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente  
5 eine zusätzliche dünne Manganoxidschicht tragen.
2. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Manganoxidgehalt etwa 0,05 - 0,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtpigment beträgt.
- 10 3. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere der Metalloxidschichten zusätzlich noch  $\text{SiO}_2$  enthält.
4. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Basispigment ein  
15 Rutilpigment verwendet wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Titandioxid überzogenen Glimmerplättchen, wobei Glimmer in wässriger Suspension mit einer oder mehreren Titandioxidaquatschichten und gegebenenfalls damit vermischt oder separat weiteren Metalloxidschichten belegt und danach gewaschen, getrocknet und geglüht wird, dadurch gekennzeichnet, daß entweder direkt nach dem Beschichten mit der Titandioxidaquatschicht oder nach dem Glühen auf das Basispigment eine zusätzliche Schicht von Manganhydroxid aufgefällt wird und das Pigment danach gewaschen, getrocknet und geglüht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Manganhydroxid in einer Menge von 0,05 - 0,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtpigment und bezogen auf das nach dem Glühen vorliegende Manganoxid aufgefällt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung des Titandioxidaquats in an sich bekannter Weise so vorgenommen wird, daß beim Glühen die Rutilform entsteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit einer oder mehreren der Metalloxidschichten zusätzlich noch  $\text{SiO}_2$  aufgefällt wird.
9. Verwendung der Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 zur Pigmentierung von Kunststoffen, Lacken, Farben und Körperpflegemitteln.

24.12.81

3151343

- 3 -

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
D a r m s t a d t

21. Dezember 1981

Perlglanzpigmente  
mit verbesserter Lichtbeständigkeit,  
ihre Herstellung und ihre Verwendung

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständig-  
keit, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Perlglanzpigmente mit verbesserter  
Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Titandioxid und  
5 zusätzlich gegebenenfalls anderen Metalloxiden überzo-  
genen Glimmerplättchen.

Die Verbesserung der Lichtbeständigkeit ist ein Grund-  
anliegen bei der Herstellung von Pigmenten. Insbesondere  
für die Verbesserung der Lichtbeständigkeit von mit Titan-  
10 dioxid beschichteten Glimmerschuppen sind bereits zahl-  
reiche Verfahren vorgeschlagen worden. So wird im  
DBP 14 67 468 vorgeschlagen, zu diesem Zweck eine Deck-  
schicht von Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zinkoxid, Zinn-  
oxid, Antimonoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid,  
15 Kupferoxid oder Chromoxid aufzubringen. In der  
DOS 21 06 613 wird eine nachträgliche Behandlung mit  
Silikat vorgeschlagen und nach der DOS 22 15 191 unter  
der DOS 28 52 585 werden Überzüge von Methacrylatochrom-  
(III)-chlorid bzw. von Chromhydroxid aufgebracht.

Trotzdem bestand noch ein Bedürfnis nach Pigmenten, die zum einen eine sehr gute Lichtstabilität besitzen, darüber hinaus aber auch preiswert herzustellen sind und interessante Farbeffekte ermöglichen.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß überraschenderweise dann sehr lichtbeständige und interessante Pigmente erhalten werden, wenn das Basispigment mit einer zusätzlichen Manganoxidschicht überzogen wird. Überraschenderweise kommt man dabei schon mit äußerst geringen Mengen an Mangan-
- 10 oxid aus.

- Gegenstand der Erfindung sind daher Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Titandioxid und gegebenenfalls zusätzlich anderen Metalloxiden überzogenen Glimmerplättchen, die dadurch ge-
- 15 kennzeichnet sind, daß die Pigmente eine zusätzliche dünne Manganoxidschicht tragen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente und ihre Verwendung.

- Hauptvorteil der erfindungsgemäßen Pigmente ist neben
- 20 ihrer guten Lichtbeständigkeit vor allem das sehr einfache Herstellungsverfahren. Darüberhinaus können durch die geringe Eigenfärbung des Manganoxids durch Kombination der Eigenfarbe mit geeigneten Interferenzfarben sehr interessante, anders nicht erreichbare Farbeffekte erzielt
- 25 werden.

Das Herstellungsverfahren orientiert sich dabei an bekannten Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten, insbesondere dem im DBP 20 09 566 beschriebenen Verfahren.

Dabei werden Glimmerschuppen, die in der Regel einen Durchmesser von etwa 5 - 200  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von etwa 0,1 - 5  $\mu\text{m}$  besitzen, in einer wässrigen Lösung suspendiert, die mit einer geeigneten Säure, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert von etwa 0,5 - 5, insbesondere etwa 1,5 - 3,5 gebracht wird. Zu dieser auf etwa 50 - 100  $^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise etwa 70 - 80  $^{\circ}\text{C}$ , erhitzten Suspension wird dann eine Titansalzlösung langsam zulaufen lassen, wobei durch gleichzeitige Zugabe einer Base der pH-Wert der Suspension weitgehend konstant gehalten wird.

Zusammen mit dem Titandioxid oder als separate Schicht können auch andere farbige oder nicht farbige Metalloxide auf die Glimmerschuppen aufgebracht werden. Besonders bevorzugt ist dabei die Auffällung von Zinndioxid, das entweder nach dem Verfahren der DOS 22 14 545 gemeinsam mit dem Titandioxid oder nach dem Verfahren der DOS 25 22 572 als separate Schicht alternierend mit Titandioxidschichten aufgefällt werden kann, wobei jeweils nach dem Glühen das Titandioxid in der Rutilmodifikation erhalten wird. Diese Pigmente auf Rutilbasis zeichnen sich durch eine besonders hohe Lichtbeständigkeit aus, die durch die erfindungsgemäße Manganoxidschicht noch verbessert wird.

Weiterhin bevorzugt ist das gleichzeitige Auffallen von Siliciumdioxid zusammen mit einer oder mehreren der Metalloxidschichten bei der Herstellung der Basispigmente. Dies kann zweckmäßig so erfolgen, daß der bei der Auffällung von Titandioxid und Zinndioxid zur Neutralisation verwendeten Alkalilauge etwa 2 - 10 g/l Alkalisilicat zugesetzt wird.

Die Basispigmente können zur weiteren Beschichtung mit Manganoxid sowohl in geglühter als auch ungeglühter Form eingesetzt werden. Falls ein auf übliche Weise geglühtes Basispigment verwendet wird, wird dies zunächst in Wasser

aufgeschlämmt und auf einen pH-Wert oberhalb 3, vorzugsweise zwischen 5 und 9 eingestellt. Die Auffällung von Manganoxid wird dann vorzugsweise bei erhöhter Temperatur insbesondere etwa 50 - 100 °C so vorgenommen, daß eine  
5 Mangan(II)-Salzlösung langsam zudosiert wird, wobei der pH-Wert der Suspension weitgehend konstant gehalten wird durch gleichzeitiges Zudosieren von verdünnten Basen, insbesondere Ammoniak.

Als Mangansalze können im Prinzip alle unter diesen Bedingungen stabilen Salze wie z.B. Mangan(II)-chlorid-,  
10 bromid, -jodid, -sulfat, -nitrat und -acetat verwendet werden. Außerdem können höherwertige Manganverbindungen eingesetzt werden, wenn die Pigmentsuspension ein geeignetes Reduktionsmittel enthält. So können Lösungen von  
15 Alkalipermanganaten zudosiert werden, wenn als Reduktionsmittel z.B.  $H_2O_2$ , Oxalsäure, Ameisensäure oder ähnliches verwendet wird. Bevorzugt werden jedoch Mangan(II)-salze und insbesondere Mangansulfat, -chlorid und -nitrat verwendet. Der Zulauf der Mangansalzlösung sollte so dosiert werden, daß das dabei ausfallende Manganhydroxid  
20 quantitativ auf den Glimmerschuppen abgeschieden wird. Die dabei zur Anwendung kommenden Zulaufgeschwindigkeiten werden so gewählt, daß pro Minute und pro  $m^2$  zu belegender Oberfläche etwa  $0,01 - 20 \times 10^{-5}$  Mol an auszufällenden  
25 Salzen zugeführt wird.

Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke der Manganhydroxidschicht wird die Beschichtung beendet und die Pigmente werden analog dem üblichen Verfahren abgetrennt, gewaschen, getrocknet und geglüht. Zum Glühen werden Temperaturen von etwa 500 - 1000 °C, insbesondere von etwa  
30 700 - 1000 °C angewendet. Dabei wird das aufgefällte Manganhydroxid entwässert und in das Oxid überführt.



Vorzugsweise geht man bei der zusätzlichen Beschichtung mit Manganoxid nicht von geglühten Basispigmenten aus, sondern von ungeglühten Basispigmenten. Dabei kann unmittelbar nach der Beschichtung der Glimmerschuppen mit dem  
5 Titandioxid und gegebenenfalls anderen Metalloxiden ohne eine Zwischenisolierung sofort in der gleichen Suspension die Beschichtung mit Manganhydroxid angeschlossen werden.

Dazu wird lediglich die Suspension auf einen pH-Wert von oberhalb 3, vorzugsweise zwischen 5 und 9, gebracht  
10 und dann wie oben beschrieben verfahren. Die bei diesem einstufigen Verfahren erhaltenen Pigmente sind denen, die beim zweistufigen Verfahren gewonnen werden, qualitativ vergleichbar, so daß das einstufige Verfahren erhebliche Vorteile mit sich bringt.

Durch Variation der Dicke der aufgefällten Manganoxidschicht kann sowohl die Lichtstabilität als auch die Farbe der Pigmente beeinflusst werden. Zur Lichtstabilisierung sollten mindestens etwa 0,05 Gew.% Manganoxid, bezogen auf das Gesamtpigment, vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Gew.%  
20 Manganoxid, aufgefällt werden. Da das beim Glühen entstehende Manganoxid eine Eigenfarbe besitzt, die bei sehr dicken Schichten sich unter Umständen störend bemerkbar machen kann, werden in der Regel nicht mehr als etwa 0,5 Gew.% Manganoxid aufgefällt. Die Eigenfarbe des  
25 Manganoxids kann jedoch in Verbindung mit geeigneten Interferenzfarben zur Erzielung von ansprechenden Zweifarbeneffekten ausgenutzt werden.

Die nach der Erfindung erhaltenen Pigmente besitzen eine deutlich verbesserte Lichtstabilität, so daß durch die  
30 Erfindung wertvolle neue Pigmente zur Verfügung gestellt werden. Die erfindungsgemäßen Pigmente können wie die bisher bekannten verwendet werden, also z.B. zur Pigmentierung

von Kunststoffen, Farben oder Lacken, aber insbesondere auch in Körperpflegemitteln und Kosmetika. Durch die verbesserte Lichtechtheit sind auch alle Anwendungen bevorzugt, bei denen die Pigmente in verstärktem Maße Umwelteinflüssen ausgesetzt sind, insbesondere zum Beispiel in Autolacken.

#### Beispiel 1

Nach dem Verfahren der DOS 25 22 572 werden 45 g Kaliglimmer mit einer Plättchengröße zwischen 10 und 70  $\mu\text{m}$  in wässriger Suspension mit alternierenden Schichten von Titanhydroxid und Zinnhydroxid bis zum Erreichen einer gelben Interferenzfarbe beschichtet. Abweichend vom Verfahren der DOS 25 22 572 wird mit Beginn der Fällung der zweiten Zinnhydroxidschicht zur Fällung eine Natronlauge verwendet, die etwa 4 g  $\text{SiO}_2$  pro l als Wasserglas enthält. Nach Erreichen der gelben Interferenzfarbe wird dekantiert erneut in 1000 ml Wasser suspendiert, auf 75 °C erhitzt, mit 5%igem Ammoniak ein pH-Wert von 6,1 eingestellt und langsam eine Lösung von 0,28 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 80 ml Wasser zugegeben, wobei der pH-Wert durch Zudosieren von Ammoniak konstant gehalten wird. Danach wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und 30 Minuten bei 800 °C geglüht. Man erhält ein Pigment mit 0,15 Gew.% Manganoxid, das sich durch hohe Lichtbeständigkeit auszeichnet.

#### Beispiel 2

Nach dem Verfahren der DOS 25 22 572 wird Kaliglimmer bis zum Erreichen einer gelb-roten Interferenzfarbe beschichtet, wobei entsprechend Beispiel 1 gegen Ende der Beschichtung eine Wasserglas-enthaltende Natronlauge verwendet wird. Nach Dekantieren und erneutem Aufschlämmen in Wasser, wird bei einem pH-Wert von 6 eine Lösung von 0,12 g  $\text{MnSO}_4$ .

H<sub>2</sub>O in 40 ml Wasser zulaufen lassen und danach abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 Minuten gegläht. In gleicher Weise wird das Basispigment mit 0,24 g und mit 0,48 g MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O beschichtet. Es werden dabei Pigmente erhalten, die 0,05, 0,1 und 0,2 Gew.% Manganoxid enthalten.

Die Untersuchung der Lichtbeständigkeit dieser Pigmente zeigt, daß bereits mit 0,1 Gew.% Manganoxid die Stabilisierung des Pigmentes erreicht wird.

### Beispiel 3

10 Nach dem Verfahren der DOS 25 22 572 wird Kaliglimmer bis zum Erreichen einer grünen Interferenzfarbe mit Titanhydroxid und Zinnhydroxid beschichtet, wobei im Gegensatz zu Beispiel 1 und 2 eine silikاتفreie Natronlauge verwendet wird. Nach Erreichen der grünen Interferenz-

15 farbe wird die Beschichtung unterbrochen und die Suspension mit verdünntem Ammoniak auf pH 6 eingestellt und mit einer Lösung von 0,12 g MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in 40 ml Wasser versetzt. Nach Filtration, Waschen, Trocknen und Glühen, erhält man ein Pigment mit 0,05 Gew.% Manganoxid. Durch

20 analoge Beschichtung mit 0,24 g und mit 0,48 g MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O erhält man nach der Aufarbeitung Pigmente mit 0,1 und 0,2 Gew.% Manganoxid. Die Untersuchung der Lichtbeständigkeit dieser Pigmente zeigt, daß bereits mit 0,1 Gew.% Manganoxid weitgehende Stabilisierung erreicht wird.

### 25 Beispiel 4

Nach dem Verfahren des DBP 20 09 566 wird Kaliglimmer mit Titanhydroxid bis zum Erreichen einer grünen Interferenzfarbe beschichtet, wobei abweichend vom Verfahren des DBP 20 09 566 eine Natronlauge verwendet wird, die 5 g/l

30 SiO<sub>2</sub> enthält. Nach Erreichen der grünen Interferenzfarbe

- 10 -

- 11 -

wird die Suspension mit 5%igem Ammoniak auf pH 6 eingestellt und langsam mit einer Lösung von 0,1 g  $\text{MnSO}_4$  .  
 $\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml Wasser versetzt. In analoger Weise werden Beschichtungen unter Verwendung von 0,2 g und 0,4 g  $\text{MnSO}_4$  .  
5  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Nach Abfiltrieren, Waschen, Trocknen und Glühen erhält man Pigmente, die 0,05, 0,1 bzw. 0,2 Gew.% Manganoxid enthalten. Die Untersuchung der Lichtbeständigkeit dieser Pigmente, die im Gegensatz zu den Pigmenten der Beispiele 1 - 3 das Titandioxid in Anatasform enthalten, zeigt, daß auch hier durch die Beschichtung  
10 mit Manganoxid eine deutliche Stabilisierung erreicht wird. Die Lichtbeständigkeit ist jedoch schlechter als die der entsprechenden Rutilpigmente und wird auch erst mit größeren Mengen Manganoxid erreicht.

#### 15 Beispiel 5

Eine Suspension von 40 g eines Rutilglimmerpigmentes mit gelber Interferenzfarbe in 800 ml Wasser wird auf 75 °C erhitzt und bei pH 6 mit einer Lösung von 0,238 g  $\text{MnSO}_4$  .  
 $\text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser versetzt. Danach wird abfiltriert,  
20 gewaschen, getrocknet und 30 Minuten bei 800 °C geglüht. Man erhält ein Pigment mit 0,25 Gew.% Manganoxid und sehr guter Lichtbeständigkeit.